

Thiazolylpyrazolinones and their use for protecting technical materials

Thiazolylpyrazolinones and their use for protecting technical materials

Patent Number: ☐ US5703103

Publication date: 1997-12-30

Inventor(s): KUGLER MARTIN (DE); SASSE KLAUS (DE); HEUER LUTZ (DE);
WACHTLER PETER (DE); SCHRAGE HEINRICH (DE)

Applicant(s):: BAYER AG (DE)

Requested Patent: ☐ DE4411235

Application Number: US19960716239 19960924

Priority Number(s): DE19944411235 19940331; WO1995EP01032 19950320

IPC Classification: A01N43/78 ; C07D417/04

EC Classification: C09D5/14, D06M16/00

EC Classification: C09D5/14 ; D06M16/00

Equivalents: AU2110195, ☐ EP0752989 (WO9526962), B1, ES2149372T,
JP9510982T, ☐ WO9526962

Abstract

PCT No. PCT/EP95/01032 Sec. 371 Date Sep. 24, 1996 Sec. 102(e) Date Sep. 24, 1996 PCT Filed Mar. 20, 1995 PCT Pub. No. WO95/26962 PCT Pub. Date Oct. 12, 1995 The present invention relates to novel thiazolylpyrazolinones, a process for their preparation and their use for the protection of technical materials.



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift
⑩ DE 44 11 235 A 1

⑤① Int. Cl.⁸:
C 07 D 417/12
C 07 D 417/14
A 01 N 43/56
A 01 N 43/78
C 09 D 5/14

②① Aktenzeich n: P 44 11 235.1
②② Anmeldetag: 31. 3. 94
④③ Offenlegungstag: 5. 10. 95

DE 44 11 235 A 1

// (C07D 417/12,277:54,231:16) (C07D 417/14,231:16,277:54,307:14,333:12)C07D 231/14,C07C 47/14,D06M 13/352,
C09K 5/00, C10M 135/36,C09J 11/06 (C08K 5/47,5:3445) C14C 9/00,B27K 3/34,D21H 21/36

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Heuer, Lutz, Dipl.-Chem. Dr., 47800 Krefeld, DE;
Wachtler, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 51061 Köln, DE;
Kugler, Martin, Dipl.-Biol. Dr., 42799 Leichlingen, DE;
Schrage, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 47800 Krefeld,
DE; Sasse, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 51467 Bergisch
Gladbach, DE

⑤④ Thiazolypyrazolinone

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft neue Thiazolypyrazoli-
none, ein Verfahren zu Ihrer Herstellung und ihre Verwen-
dung zum Schutz von technischen Materialien.

DE 44 11 235 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 95 508 040/280

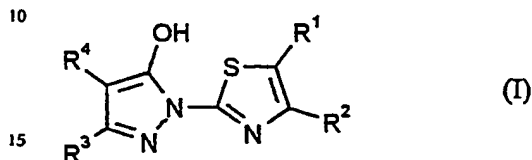
50/32

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Thiazolylpyrazolinone, ein Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Schutz von technischen Materialien.

- 5 Thiazolylpyrazolinone sind bekannt und werden z. B. in JP-2 149 617, Indian. J. Chem. 21 B, 869 (1982), Synth. Com 23, 1855 (1993), J. Heterocyclic Chem. 27, 865 (1990) und DD-1 50 203 beschrieben. Deren Verwendung zum Schutz von technischen Materialien ist jedoch noch nicht bekannt.

Gegenstand der Anmeldung sind neue-Thiazolylpyrazolinonderivate der Formel



in der

R¹, R², R³ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen stehen und

- 20 R⁴ für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkyl (Cycloalkyl), Alkenyl (Cycloalkenyl), Alkoxy, Alkylthio, Aralkoxy, Aralkylthio, Aralkyl, Aryl, Hetaryl, Aryloxy, Hetaryloxy, Arylthio, Hetarylthio, Alkoxy-carbonyl, Alkoxy-carbonylalkyl, Cyanoalkyl steht, sowie deren Säure-additionsprodukte und Metallsalzkomplexe.

In der vorliegenden Anmeldung bedeutet:

- 25 Alkyl vorzugsweise geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, wie Me, Et, n-, i-Propyl, n-, i-, s- und tert.-Butyl, n-, i und tert.-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl oder n-Octadecyl oder ihre verzweigten Strukturisomeren.

Als Substituenten kommen vorzugsweise Halogen, wie Chlor und/oder Fluor in Frage.

- 30 Auch kann ein Alkylrest durch 1 bis 2 Heteroatomen wie Sauerstoff oder Schwefel, oder Atomgruppen wie N—Me, N—Et, —S(O), —SO₂ unterbrochen sein, ohne daß sich seine Gesamtanzahl an Atomen ändert.

- Alkenyl (+ Alkynyl) ist vorzugsweise wie Alkyl definiert, nur insofern geändert, daß mindestens eine und maximal drei C—C-Einfachbindung durch eine C—C-Doppel(Dreifach)bindung ersetzt wurde. Die Anzahl an C-Atomen beträgt mindestens drei und wird mit jeder weiteren Doppelbindung (Dreifachbindung), die hinzu kommt um mindestens zwei C-Atome verlängert.

- 35 Cycloalkyl- und Cycloalkenylgruppen umfassen Cycloalkyl mit vorzugsweise 3 (5) bis 7 C-Atomen, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cycloheptyl, Cyclopentyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclohexyl; bevorzugte substituierte Cycloalkylgruppen umfassen durch 1 bis 3 C₁—C₄-Alkylgruppen oder 1 bis 3 Halogenatomen, wie Chlor und/oder Fluor, substituiertes Cycloalkyl, wie beispielsweise Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, 1,3,3-Trimethylcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl. Alkyl(cycloalkyl)- (und Alkyl(cycloalkenyl)-Gruppen) enthalten vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und 3 (5) bis 7-Atome im Cycloalkyl/alkenyl-Teil; besonders (1-Cyclopentyl)methyl, (1-Cyclopentenyl)methyl, (1-Cyclohexenyl)methyl, (1-Cyclohexyl)methyl, (1-Cyclopropyl)methyl.

- 40 Alkoxy-carbonyl steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy-carbonyl mit vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen im Alkoxyrest, wie beispielsweise Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- und i-Propoxycarbonyl, n-, i-, sek- und tert.-Butoxycarbonyl, Hexoxycarbonyl. Analoges gilt für die Alkoxy-carbonylalkylgruppen.

- Alkyl enthält vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 C-Atome im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl als Arylteil. Beispiele für solche Alkylgruppen umfassen Benzyl, α-Methylbenzyl, α,α-Dimethylbenzyl, 2-Phenethyl, α- und β-Naphthylmethyl. Diese Alkylreste können 50 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen (insbesondere Chlor und/oder Fluor), Nitro, Cyano, gegebenenfalls halogeniertes C₁—C₄-Alkyl oder -Alkoxy, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Difluorchlormethyl, Difluormethyl, Trichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy und Difluormethoxy, gegebenenfalls halogeniertes C₁—C₄-Alkylmercapto, wie beispielsweise Methylmercapto, Trifluormethylmercapto, Difluorchlormethylmercapto tragen.

- 55 Unter dem Begriff Aryl ist unsubstituiertes oder substituiertes Aryl mit vorzugsweise 6 bis 12 C-Atomen im Arylteil zu verstehen. Bevorzugte Beispiele umfassen Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Arylgruppen können 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen (insbesondere Chlor und/oder Fluor), C₁—C₆-Alkyl, -Alkoxy oder Thioalkoxy, Halogen-C₁—C₂-alkyl (wie Trifluormethyl, Difluormethyl), Cyano, Nitro, C₁—C₆-Alkoxy-carbonyl oder Amino tragen.

- 60 Unter dem Begriff Alkoxy ist geradkettiges und verzweigtes Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen zu verstehen. Bevorzugte Beispiele umfassen Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, sek- und tert.-Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Nonoxy und Decoxy. Die Alkoxygruppen können durch 1 bis 3 Halogenatome (Cl, F) substituiert sein, bevorzugt: O—CF₃, O—CHF₂, O—CF₂—O, O—CF₂—CF₂—O.

- Alkylthio steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen. Bevorzugte Beispiele umfassen Methylthio, Ethylthio, n- und i-Propylthio, n-, i-, sek- und tert.-Butylthio, n-Pentylthio und seine Isomeren wie 1-, 2- und 3-Methyl-butylthi. Die Alkylthiogruppen können durch 1 bis 3 Halogenatome (vorzugsweise Chlor und/oder Fluor) substituiert sein; bevorzugte Beispiele hierfür sind Di- und Trifluormethylthio sowie Difluorchlormethylthio.

Aralkoxy enthält vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und vorzugsweise Phenyl als Arylteil. Bevorzugte Beispiele sind Benzyloxy und Phenethyloxy. Die Aralkoxygruppen können durch 1 bis 3 Halogenatome (vorzugsweise Chlor und/oder Fluor) oder durch eine C₁—C₄-Alkylgruppe substituiert sein.

Cyanoalkyl wie Alkyl (1 bis 6) nur mit Cyano-substituiert, bevorzugt endständig.

Hetaryl: Furanyl, Thienyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Triazolyl, gegebenenfalls mit 1 bis 2 Halogen oder Alkyl, Alkoxy oder Thioalkoxy-Substituenten.

Halogen: F, Cl, Br, I.

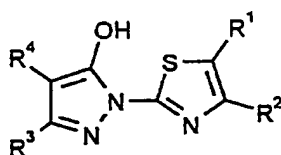
Aralkylthio enthält vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und vorzugsweise Phenyl als Arylteil. Bevorzugtes Beispiel ist Benzylthio. Die Aralkylthiogruppen können durch 1 bis 3 Halogenatome (vorzugsweise Chlor und/oder Fluor) oder durch eine C₁—C₄-Alkylgruppe substituiert sein.

Aryloxy enthält vorzugsweise 1 bis 10 C-Atome im Arylteil. Bevorzugte Beispiele sind Phenoxy und Naphthoxy. Die Aryloxygruppen können durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Halogen (vorzugsweise Chlor und/oder Fluor), C₁—C₄-Alkyl, Halogen-C₁—C₂-alkyl (wie Di- und Trifluormethyl), Cyano, Nitro oder Amino tragen.

Arylthio enthält vorzugsweise 6 bis 10 C-Atome im Arylteil. Bevorzugte Beispiele sind Phenylthio und Naphthylthio. Die Arylthiogruppen können die unter "Aryloxy" aufgezählten Substituenten tragen.

Bevorzugte Verbindungen für 1,ω-C₃—C₆-Alk(en)ylreste umfassen 1,3-Propylen, 1,4-Butylen und 1,4-Butadien(1,3)ylen.

Verbindungen der Formel (I), worin



(I)

R¹, R², R³ Wasserstoff oder Methyl,

R⁴ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aralkyl oder Aryl bedeuten, sind bevorzugt.

Verbindungen der Formel (I), worin

R¹ Wasserstoff,

R², R³ Wasserstoff oder Methyl,

R⁴ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl bedeuten, sind besonders bevorzugt.

Verbindungen der Formel (I), worin

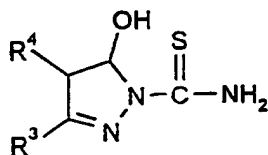
R¹, R² und R³ Wasserstoff,

R⁴ gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl

bedeuten, sind ganz besonders bevorzugt.

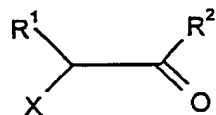
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können als verschiedene (s. u.) Tautomere vorliegen, u. a. auch in ihrer tautomeren Pyrazol-5-on-Form.

Die neuen Thiazolypyrazolinon-Derivate der Formel (I) werden erhalten, indem man Thiocarbamoylverbindungen der Formel (II)



(II)

in denen R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (III)



(III)

in denen R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben und X für eine Abgangsgruppe steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt.

Die Thiocarbamoylpyrazolinone der Formel (II) und das Verfahren zu ihrer Herstellung sind bekannt und werden z. B. in der JP-79/1 15 374, JP-79/1 19 031, J. Pesticide, Sci. 11 205—212 (1986), Arch. Pharm. 316 (1983) 2—6, Sci. Pharm. 51 (2) (1982) 167—172 und der EP-1 515 934 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel (II) werden üblicherweise erhalten, indem man entsprechende α-Formylessigsäureester oder α-Formylessigsäureamid oder β-Ketoessigsäureester oder ein β-Ketoessigsäureamid mit gegebener

nenfalls substituiertem Thiosemicarbazid umgesetzt. Die zu verwendenden Formylsäureester werden nach verschiedenen, in der Literatur bekannten Wegen erhalten, so z. B. analog der in EP 417 597 oder DE 26 43 205 beschriebenen Methode der Hydroformylierung von α,β -ungesättigten Estern.

Die Verbindungen der Formel (III) sind ebenfalls bekannt oder nach allgemein bekannten Verfahren erhältlich.

Zur Erleichterung der Ringschlußreaktionen setzt man vorteilhafterweise Basen wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Kalium-tert.-butylat zu. Vorzugsweise setzt man die Base in etwa äquivalenten Menge zu.

Die Verfahren werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden; als Lösungsmittel haben sich vor allem Alkohole wie Ethanol oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol bewährt.

Die Verfahren sind innerhalb eines größeren Temperaturbereichs durchführbar. Für die zuerst ablaufende Thiosemicarbazidbildung wird bei Temperaturen von 20 bis 110°C, vorzugsweise zwischen 60 und 90°C gearbeitet. Die nach der Basenzugabe ablaufende Cyclokondensationsreaktion wird bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 40°C, vorgenommen. Die Umsetzung der so erhaltenen Verbindungen der Formel (II) mit den Verbindungen der Formel (III) erfolgt dann bei Temperaturen von -20 bis 50°C, vorzugsweise 0 bis 30°C.

Die Verbindungen der Formel (I) und (II) können nach bekannten Methoden aus den Reaktionsgemischen isoliert werden. Man geht im allgemeinen so vor, daß man die Reaktionsgemische vom Lösungsmittel befreit und den Rückstand mit wäßriger Salzsäure behandelt. Die dabei ausfallenden Verbindungen werden durch Absaugen abgetrennt. Es ist jedoch auch möglich, das Reaktionsgemisch unmittelbar in einen großen Überschuß verdünnter Salzsäure einzugießen und die als Niederschlag sich abscheidenden Verbindungen abzufiltrieren.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen (I) ist auch in einem Eintopfverfahren ohne Isolierung der Vorstufe der Formel (II) möglich.

Die Wirkstoffe der Formel (I) und die erfindungsgemäßen Mittel weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe der Formel (I) und die erfindungsgemäßen Mittel sind zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen geeignet.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Anstrichmittel.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,
Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,
Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,
Coniophora, wie *Coniophora puetana*,
Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,
Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,
Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,
Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,
Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,
Escherichia, wie *Escherichia coli*,
Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,
Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.

Die Wirkstoffe der Formel (I) können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene, oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler

Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nicht ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Ligninsulfatablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische, pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) zum Schutz von Anstrichen gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen eingesetzt.

Unter Anstrich ist im vorliegenden Zusammenhang eine aus Anstrichstoffen hergestellte Beschichtung auf einem Untergrund zu verstehen. Der Anstrich kann mehr oder weniger in den Untergrund eingedrungen sein. Er kann aus einer oder mehreren Schichten bestehen und durch Verfahren wie Streichen, Spritzen, Tauchen, Fluten oder ähnliche Verfahren hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) werden in die Anstrichmittel oder in Vorprodukte zur Herstellung der Anstrichmittel nach üblichen Methoden, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit den anderen Komponenten, eingearbeitet.

Erfindungsgemäße Anstrichmittel enthalten daher neben mindestens einem fungiziden Wirkstoff der Formel (I) allgemein übliche Anstrichkomponenten in z. B. flüssiger, pastöser oder pulverförmiger Form wie z. B.

- Farbmittel, wie Pigmente oder Farbstoffe, bevorzugt Pigmente. Beispielsweise genannt sei Titandioxid, Zinkoxid und Eisenoxid.
- Bindemittel, wie beispielsweise oxidativ trocknende Alkydharze, Vinylpolymerisate und Vinylcopolymerisate, Acrylpolymerisate und Acrylcopolymerisate, Kunststoffpulver, Novolacke, Aminoharze, Polyesterharze, Epoxidharze, Silikonharze, Isocyanatharze bevorzugt sind Vinylpolymerisate und Vinylcopolymerisate, Acrylpolymerisate und Acrylcopolymerisate und andere in Wasser verdünnbaren Anstrichstoffen verwendbare Bindemittel.

Daneben enthalten die Anstriche gegebenenfalls folgende Zusatzstoffe

- Füllstoffe, wie beispielsweise Schwerspat, Calcit, Dolomit und Talk,
- Lösemittel, wie beispielsweise Alkohole, Ketone, Ester, Glykolether und aliphatische sowie aromatische Kohlenwasserstoffe,
- sowie Verdickungs- und Thixotropiermittel, Dispergier- und Netzmittel, Trockenstoffe, Hautverhütungsmittel, Verlaufmittel, Antischaummittel, Korrosionsinhibitoren, UV-Absorber, Duftstoffe, Antistatika, Frostschutzmittel.

Als Anstrichmittel bzw. Vorprodukte zur Herstellung von Anstrichmitteln seien vorzugsweise folgende genannt:

- Leime und Klebstoffe auf Basis der bekannten tierischen, pflanzlichen oder synthetischen Rohstoffe.
- Kunststoffdispersionen wie Latexdispersionen oder Dispersionen auf Basis anderer Polymere.
- Stärkelösungen, -dispersionen oder -slurries oder andere auf Basis von Stärke hergestellte Produkte wie z. B. Druckverdicker.
- Slurries anderer Rohstoffe wie Farbpigmente (z. B. Eisenoxidpigmente, Rußpigmente, Titandioxidpigmente) oder Slurries von Füllstoffen wie Kaolin oder Calciumcarbonat.
- Betonadditive beispielsweise auf Basis von Melasse oder Ligninsulfonaten.
- Bitumenemulsionen.
- Vor- und Zwischenprodukte der chemischen Industrie, z. B. bei der Farbstoffproduktion und -lagerung.
- Tinten oder Tuschen.
- Dispersionsfarben für die Anstrichindustrie.
- Schichten und Appreturen.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der Wirkstoffe der Formel (I) bzw. die daraus herstellbaren Mittel, Vorprodukte oder ganz allgemein Formulierungen kann erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z. B. des zusätzlichen Schutzes vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die

erfindungsgemäßen Verbindungen.

In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d. h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten. Besonders günstige Mischungspartner sind z. B. die folgenden Verbindungen:

5 Triazole wie:

10 Amitrole, Azocyclotin, BAS 480F, Bitertanol, Difenoconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Flusilazole, Flutriafol, Imibenconazole, Isozofos, Myclobutanil, Metconazole, Epoxyconazole, Paclobutrazol, Penconazole, Propiconazole, (±)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze und Säureaddukte.

Imidazole wie:

Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Thiazolcarboxanilide wie 2',6'-Dibromo-2-methyl-4-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazole-5-carboxanilide, 1-Imidazolyl-1-(4'-clorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureaddukte.

Methyl(E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-thioamidophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-fluorophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2,6-difluorophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(pyrimidin-2-yloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(5-methylpyrimidin-2-yloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(phenylsulfonyloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(4-nitrophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-phenoxyphenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3,5-dimethylbenzoyl)pyrrol-1-yl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-methoxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(2-phenylethen-1-yl)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3,5-dichlorophenoxy)pyridin-3-yl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-(3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenoxy)phenyl)-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-(alpha-hydroxybenzyl)phenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-(2-(4-phenoxy)pyridin-2-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-n-propyloxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-(2-fluorophenoxy)phenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-ethoxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(4-tert-butyl)pyridin-2-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[3-(3-cyanophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-methylpyridin-2-yloxy)methyl]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-methylphenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(5-bromopyridin-2-yloxy)methyl]phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-(3-(3-iodopyridin-2-yloxy)phenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, methyl(E)-2-[2-[6-(2-chloropyridin-3-yloxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, (E)(E)methyl-2-[2-(5,6-dimethylpyrazin-2-yl)methyloximinomethyl]phenyl]-3-methoxyacrylate, (E)methyl-2-[2-[6-(6-methylpyridin-2-yloxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, (E)(E)methyl-2-[2-(3-methoxyphenyl)methyloximinomethyl]phenyl]-3-methoxyacrylate, (E)methyl-2-[2-(6-(2-azidophenoxy)pyrimidin-4-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylate, (E)(E)methyl-2-[2-(6-phenylpyrimidin-4-yl)methyloximinomethyl]phenyl]-3-methoxyacrylate, (E)(E)methyl-2-[2-(4-chlorophenyl)methyloximinomethyl]phenyl]-3-methoxyacrylate, (E)methyl-2-[2-[6-(2-n-propylphenoxy)-1,3,5-triazin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate, (E)(E)methyl-2-[2-(3-nitrophenyl)methyloximinomethyl]phenyl]-3-methoxyacrylate;

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

45 Fenfuram, Furcarbanil, Cyclofluramid, Furmecyclohex, Seedvax, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan
Mebenil (Mepronil), Benodanil, Flutolanil (Moncut);
Naphthalin-Derivate wie Terbinafine, Naftifine, Bufenafine, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);
Sulfenamide wie Dichlofluandil, Tolyfluandil, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;
Benzimidazole wie Carbendazim, Benomyl, Furathiocarb, Fuberidazole, Thiophonatmethyl, Thiabendazole oder
deren Salze;

50 Morpholinderivate wie Tridemorph, Fenpropimorph, Falimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Aldimorph, Fenpropidin und ihre arylsulfonsauren Salze, wie z. B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenyl-sulfonsäure; Dithiocarbamate, Cufraneb, Ferbam, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram Zeneb, Ziram; Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;

Benzamide wie 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide:

Borverbindungen wie Borsäure, Borsäureester, Borax:

55 Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, Oxazolidine, Hexa-hydro-S-triazine, N-Methylolchloracetamid, Paraformdehyd, Nitropyrin, Oxolinsäure, Tecloftalam; Tris-N-(cyclohexyldiazoniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazoniumdioxy)tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazoniumdioxy)-kupfer;

60 N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinone, 4,5-Benzisothiazolinone, N-Methylolchloracetamid; Aldehyd wie Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutarialdehyd, 8-Bromzimtaldehyd;

Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat, usw.

quartäre Ammoniumverbindungen wie Benzyltrimethylhexadecylammoniumchlorid, Benzyltrimethyldodecylammoniumchlorid, Didecyltrimethylammoniumchlorid:

65 mollderivate wie Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargylformal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamate, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3 diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbamate, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamate, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamate, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamate;

Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorphenol, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze;

Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie Chloracetamid, Bronopol, Bronidox, Tectamer wie 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, β -Brom- β -nitrostyrol;

Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrition, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;

Metallsalze wie Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat;

Oxide wie Tributylzinnoxid, Cu_2O , CuO , ZnO ;

Dialkyldithiocarbamate wie Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid, Kalium-N-methyl-dithiocarbamat;

Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

Chinoline wie 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

Mucochloresäure, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon;

4,5-Dichlorodithiazolinon, 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendithiazolinon, 4,5-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion, N-(2-p-Chlorbenzoyl-ethyl)-hexaminiumchlorid, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiocarbamat,

2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acethydroximsäure-chlorid,

Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon;

Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyan-vinyl)sulfon;

Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Wirkstoffe.

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit

Azaconazole, Bromuconazole, Cyproconazole, Dichlobutrazol, Diniconazole, Hexaconazole, Metconazole, Penconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Methyl-(E)-methoximino[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetate, Methyl-(E)-2-[2-[6-(2-cyanphenoxy)-pyrimidin-4-yl-oxy]phenyl]-3-methoxyacrylat, Methfuroxam, Carboxin, Fenpiclonil, 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-pyrrol-3-carbonitril, Butenafine, Imazalil, N-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on, Benzisothiazolinone, N-(2-Hydroxypropyl)-amino-methanol, Benzylalkohol(hemi)-formal, Glutaraldehyd, Omadine, Dimethyldicarbonat, und/oder 3-Iodo-2-propinyl-n-butylcarbamate.

Des weiteren werden auch gut wirksame Mischungen mit den folgenden Wirkstoffen hergestellt:

Fungizide:

Acypetacs, 2-Aminobutane, Ampropylfos, Anilazine, Benalaxyl, Bupirimate, Chinomethionat, Chloroneb, Chlozolate, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezine, Dichloram, Diethofencarb, Dimethirimol, Diocab, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Ethirimol, Etridiazole, Fenarimol, Fenitropan, Fentin acetate, Fentin Hydroxide, Ferimzone, Fluazinam, Fluorimide, Flusulfamide, Flutriafol, Fosetyl, Fthalide, Furalaxyl, Guazatine, Hymexazol, Iprobenfos, Iprodione, Isoprothiolane, Metalaxyl, Methasulfocarb, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadiyl, Perflurazolate, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Procymidone, Propamocarb, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyroquilon, Quintozene, Tar Oils, Tecnazene, Thicyofen, Thiophanate-methyl, Tolclofos-methyl, Triazoxide, Trichlamide, Tricyclazole, Triforine, Vinclozolin.

Insektizide:

Phosphorsäureester wie Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, α -1(4-Chlorphenyl)-4-(O-ethyl, S-propyl)phosphoryloxy-pyrazol, Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoate, Ethoate, Ethoprophos, Etrimfos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophos, Parathion, Parathion-methyl, Phosalone, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulfprofos, Triazophos und Trichlorphon;

Carbamate wie Aldicarb, Bendiocarb, α -2-(1-Methylpropyl)-phenylmethylcarbamate, Butocarb, Butoxycarb, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur und Thiodicarb;

Organosiliciumverbindungen, vorzugsweise Dimethyl(phenyl)silyl-methyl-3-phenoxybenzylether wie Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether oder (Dimethylphenyl)-silyl-methyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether wie z. B. Dimethyl-(9-ethoxy-phenyl)-silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether oder -(Phenyl)-3-(3-phenoxyphenyl)-propyl[(dimethyl)-silane wie z. B. (4-Ethoxyphenyl)-[3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl-propyl)]dimethyl-silan, Silafluofen;

Pyrethroide wie Allethrin, Alphamethrin, Bioresmethrin, Byfenthrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Decamethrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Alpha-cyano-3-phenyl-2-methylbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluor-methylvinyl)cyclopropanecarboxylat, Fenpropathrin, Fenfluthrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin und Tralomethrin;

Nitroimine und Nitromethylene wie 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)-methyl]-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (Imidacloprid), N-[(6-Chlor-3-pyridyl)methyl]-N²-cyano-N¹-methylacetamide (NI-25);

Abamectin, AC 303, 630, Acephate, Acrinathrin, Alanycarb, Aldoxycarb, Aldrin, Amitraz, Azamethiphos, Bacillus thuringiensis, Phosmet, Phosphamidon, Phosphine, Prallethrin, Propaphos, Propetamphos, Prothoate, Pyraclofos, Pyrethrins, Pyridaben, Pyridafenthion, Pyriproxyfen, Quinalphos, RH-7988, Rotenone, Sodium fluoride, Sodium hexafluorosilicate, Sulfotep, Sulfuryl fluoride, Tar Oils, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, O-2-tert-Butyl-pyrimidin-5-yl-o-isopropyl-phosphorothiate, Thi cyclam, Thiofanox, Thiometon, Tralomethrin, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Verticillium Lacanii, XMC, Xylcarb, Benfuracarb, Bensultap, Bifenthrin, Bioallethrin, MERbioallethrin (S)-cyclopentenyl isomer, Bromophos,

Bromophos-ethyl, Buprofezin, Cadusafos, Calcium Polysulfide, Carbophenothion, Cartap, Chinomethionat, Chlordane, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chloropicrin, Chlorpyrifos, Cyanophos, Beta-Cyfluthrin, Alpha-cypermethrin, Cyphenothrin, Cyroazine, Dazomet, DDT, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Dicrotophos, Diflubenzuron, Dinoseb, Deoxabenzofos, Diaxacarb, Disulfoton, DNOC, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Etofenprox, Femobucarb, Fenoxycarb, Fensulfothion, Fipronil, Flucycloxuron, Flufenprox, Flufenoxuron, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Furathiocarb, Heptachlor, Hexaflumuron, Hydramethylnon, Hydrogen Cyanide, Hydroprene, IPSP, Isazofos, Isofenphos, Isoprothiolane, Isoxathion, Iodfenphos, Kadethrin, Lindane, Malathion, Mecarbam, Mephosfolan, Mercurous, chloride, Metam, Metarthizium, anisopijae, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methoxychlor, Methyl isothiocyante, Metholcarb, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Neodiprion sertifer NPV, Nicotine, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Pentachlorophenol, Petroleum oils, Phenothrin, Phenthoate, Phorate;

Molluscicide:

Fentinacetate, Metaldehyde, Methiocarb, Niclosamide, Thiodicarb, Trimethacarb.

Algicide:

Coppersulfate, Dichlororphen, Endothal, Fentinacetate, Quinoclamine.

Herbicide:

acetochlor, acifluorfen, aclonifen, acrolein, alachlor, alloxydim, ametryn, amidosulfuron, amitrole, ammonium sulfamate, anilofos, asulam atrazine, aziprotrotryne, benazolin, benfluralin, benfuresate, bensulfuron, bensulfide, bentazone, benzofenacap, benzthiazuron, bifenox, bilanafos, borax, dichlorprop, dichlorprop-P, diclofop, diethatyl, difenoxuron, difenzoquat, diflufenican, dimefuron, dimepiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethipin, dimethyl arsinic acid, dinitramine, dinoseb, dinoseb, dinoseb acetate, dinoseb, bromacil, bromobutide, bromofenoxim, bromoxynil, butachlor, butamifos, fuenachlor, butralin, butylate, carbetamide, CGA 184927, chlormethoxyfen, chloramben, chlorbromuron, chlorbutam, chlorfurenil, chlorldazon, chlorimuron, chlornitrofen, chloroacetic acid, achloropicrin, chlorotoluron, chloroxuron, chlorprepham, chlorsulfuron, chlorthal, chlorthiamid, cinmethylin, cinofulsuron, clethodim, clomazone, clomeprop, clopyralid, cyanamide, cyanazine, dinoseb acetate, dinoterb, diphenamid, dipropetryn, diquat, dithiopyr, diduron, DNOC, PPX-A 788, DPX-E96361, DSMA, eglinazone, endothal, EPTC, esprocarb, ethalfuralin, ethidimuron, ethofumesate, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenuron, flamprom, flamprom-M, flazasulfuron, fluzafop, fluzafop-P, fluchloralin, flumeturon, fluorocyclofen, fluoronitrofen, flupropanate, flurenol, fluridone, flurochloridone, fluoroxyppyr, cycloate, cycloxydim, 2,4-D, daimuron, dalapon, dazomet, 2,4-DB, desmedipham, desmetryn, dicamba, dichlorbenil, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxapyrifop, lactofen, lenacil, linuron, LS830556, MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, mecoprop, mecoprop P, mefenacet, mefluidide, metam, metamitron, metazachlor, methabenzthiazuron, methazole, methoproptryne, methylldymron, methylosothiocyanate, metobromuron, fomesafen, fosamine, furyloxyfen, glufosinate, glyphosate, haloxyfop, hexazinone, imazamethabenz, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, ioxynil, isopropalin, propyzamide, prosulfocab, pyrazolynate, pyrazol sulfuron, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, quincloac, quinmerac, quincloamine, quizalofop, quizalofop-P, S-23 121, sethoxydim, sifuron, simazine, simetryn, SMY 1500, sodium chlorate, sulfometuron, tar oils, TCA, metolachlor, metoxuron, metribzin, metsulfuron, molinate, monalide, monolinuron, MSMA, naproanilide, napropamide, naptalam, neburon, nicosulfuron, nipyraclufen, norflurazon, orbencarb, oaryzalin, oxadiazon, oxyfluorfen, paraquat, pebulate, pendimethalin, pentachlorophenol, pentaachlor, petroleum oils, phenmedipham, picloram, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine, proglazine, propmeton, prometryn, propachlor, tebutam, tebuthiuron, terbacil, terbutometon, terbuthylazine, terbutryn, thiazafuoron, thifensulfuron, thiobencarb, thiocarbazil, tioclorim, tralkoxydim, tri-allate, triasulfuron, tribenzuron, triclopyr, tridiphane, trietazine, trifluralin, IBI-C48 74 vernolate, propanil, propaquizafop, propazine, propham.

Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in diesen Wirkstoffkombinationen können in relativ großen Bereichen variiert werden.

Vorzugsweise erhalten die Wirkstoffkombinationen den Wirkstoff zu 0,1 bis 99,9%, insbesondere zu 1 bis 75%, besonders bevorzugt 5 bis 50%, wobei der Rest zu 100% durch einen oder mehrere der obengenannten Mischungspartner ausgefüllt wird.

Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den Wirkstoff bzw. die Wirkstoffkombination in einer Konzentration von 0,01 und 95 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-%.

Die Anwendungskonzentrationen der zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das zu schützende Material.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Verdeutlichung der Erfindung. Die Erfindung ist nicht auf die Beispiele beschränkt.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1 (Vorstufe der Formel (II))

10,3 g (0,06 Mol) α -Formyl-hexansäureethylester und 5,5 g (0,06 Mol) Thiosemicarbazid werden in 200 ml

Ethanol vorgelegt und 3 Stunden bei 80°C gerührt.

Dann wird auf Raumtemperatur gebracht und unter Rühren 6,9 g Kalium-tert.-butylat zugegeben, um danach 4 Stunden bei Raumtemperatur weiterzurühren. Anschließend wird der Kolbeninhalt in ein Gemisch aus 800 ml Wasser und 50 ml conc. Salzsäure eingerührt und der erhaltene Niederschlag abgesaugt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wird das Produkt im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz belassen. Durch Umkristallisieren aus Ethanol kann die Verbindung gereinigt werden.

Ausbeute: 9,4 g (80,3% d. Th.)

Fp.: 139–141°C

(Endstufe der Formel (I))

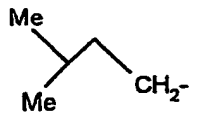
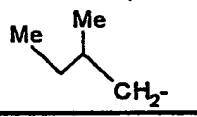
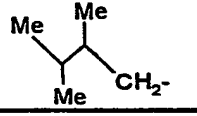
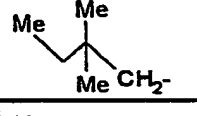
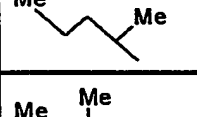

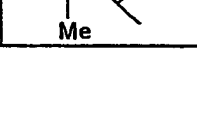
47,1 g (0,236 mol) der Vorstufe in 450 ml Tetrahydrofuran werden bei 25°C mit 26,48 g (0,236 mol) Kalium-tert.-butylat versetzt. Nach Kühlen auf 0°C werden 30 ml 50% Chloracetaldehyd zugetropft und 16 Stunden bei 25°C gerührt. Nach Eingießen in 750 ml 10% HCl wird mit Methylenchlorid extrahiert, getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit Diisopropylether verrührt.

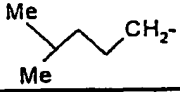
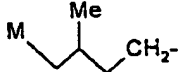
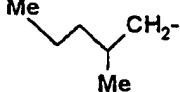
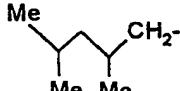
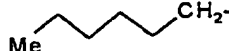
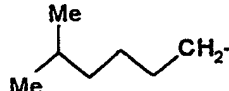
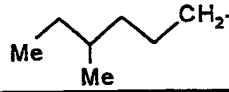
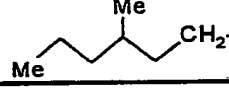
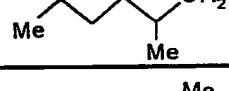
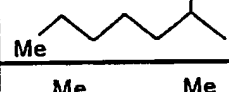
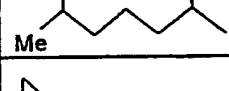

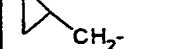
Man erhält 26,1 g der Zielverbindung 1/007 vom Schmelzpunkt 89 bis 91°C. Rekristallisation erhält den Schmelzpunkt auf 91°C.

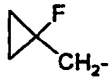
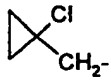
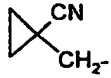

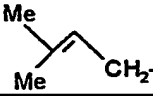
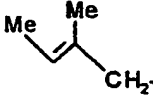
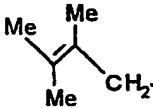
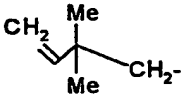
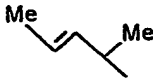
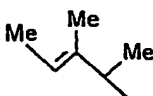
Analog Beispiel 1 und gemäß den allgemeinen Beschreibungen werden die folgenden Verbindungen der Formel (I) erhalten, dabei ist es auch möglich, die Aufarbeitung der Vorstufe direkt und unter Einsparung der Base die Endstufe herzustellen:

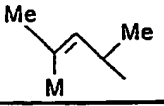
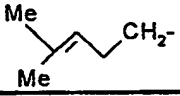
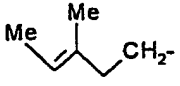
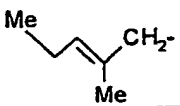
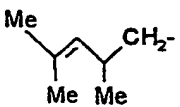

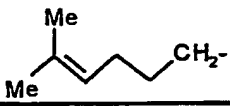
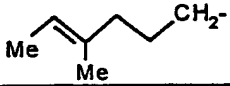
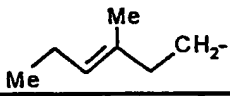
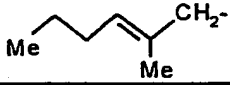
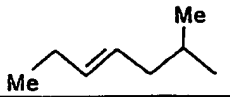
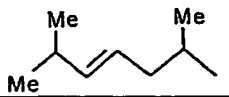
Tabelle 1

$$R^1 = R^2 = R^3 = H$$

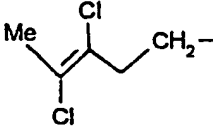
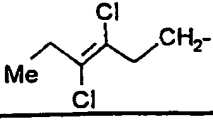
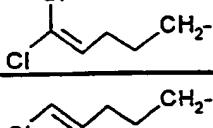
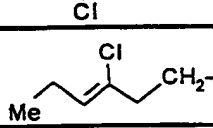
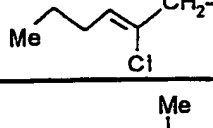
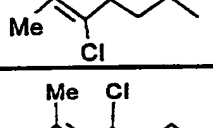
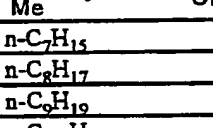
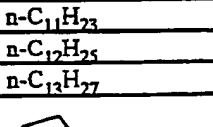


Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
1	H-	
2	Me-	
3	Et-	
4	n-Pr-	
5	i-Pr-	
6	c-Pr-	
7	n-Bu-	
8	i-Bu-	
9	s-Bu-	
10	t-Bu-	
11	n-C ₅ H ₄	
12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		

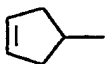
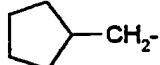
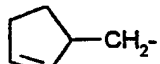
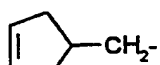
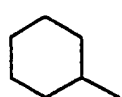
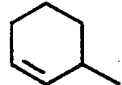
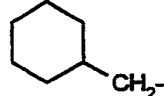
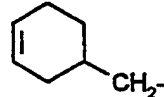
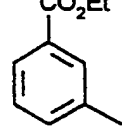
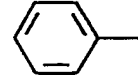
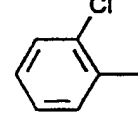
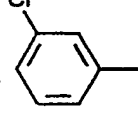
Bsp.-Nr.	R ⁴	Ep.
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		
31		

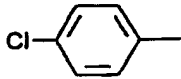
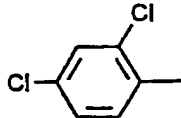
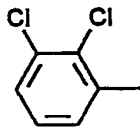
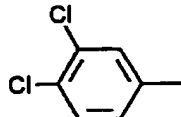
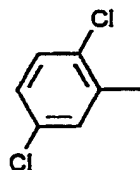
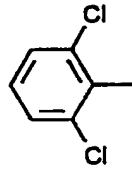
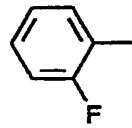
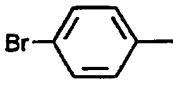
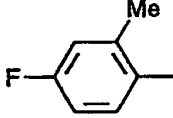
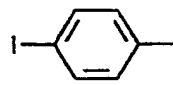
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
32		
33		
34		
35	NC-CH ₂ -CH ₂ -	
36	CF ₃ -	
37	CF ₃ -CF ₂ -	
38	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -	
39	CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	
40	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	
41		134-135°C
42		
43		
44		
45		
46		
47		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
48		
49		
50		
51		
52		
53		
54		
55		
56		
57		
58		
59		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
60		
61		
62		
63		
64		
65		
66		
67		
68		
69		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
70		
71		
72		
73		
74		
75		
76		
77		
78	n-C ₇ H ₁₅	
79	n-C ₈ H ₁₇	
80	n-C ₉ H ₁₉	
81	n-C ₁₀ H ₂₁	
82	n-C ₁₁ H ₂₃	
83	n-C ₁₂ H ₂₅	
84	n-C ₁₃ H ₂₇	
85		
86		

Bsp.-Nr.	R ¹	Fp.
87		
88		
89		
90		
91		
92		
93		
94		
95		
96		
97		
98		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
99		
100		
101		
102		
103		
104		
105		
106		
107		
108		

5

10

15

20

25

30

35

40

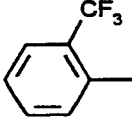
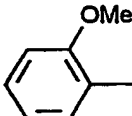
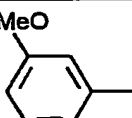
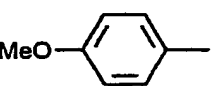
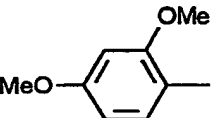
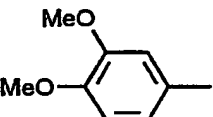
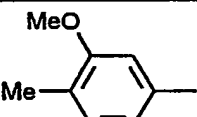
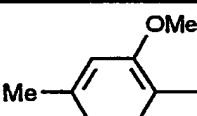
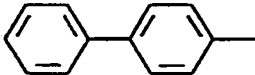
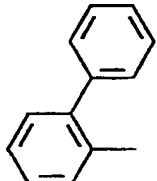
45

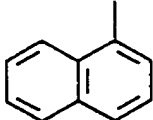
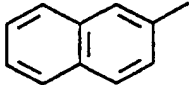
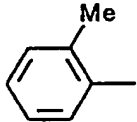
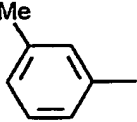
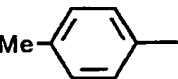
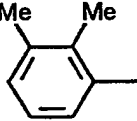
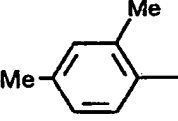
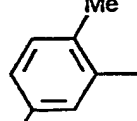
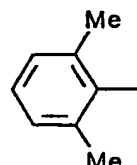
50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
109		
110		
111		
112		
113		
114		
115		
116		
117		
118		

Bsp.-Nr.	R ^d	Fp.
119		
120		
121		
122		
123		
124		
125		
126		
127		

5

10

15

20

25

30

35

40

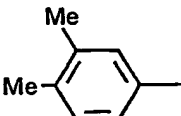
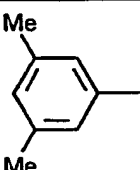
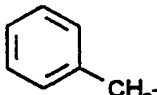
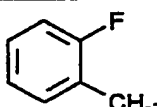
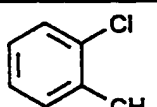
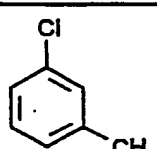
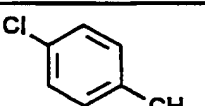
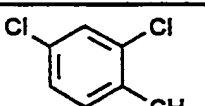
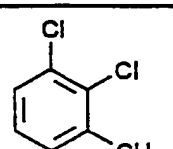
45

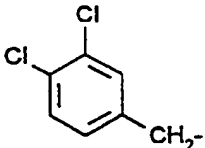
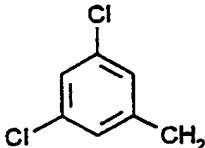
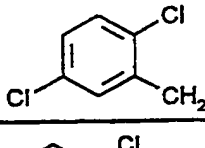
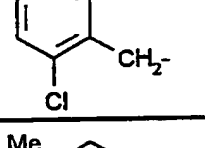
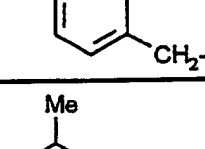
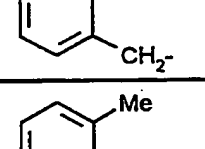
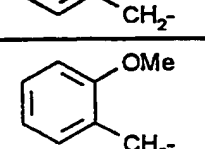
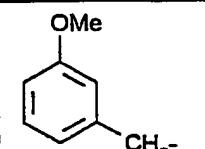
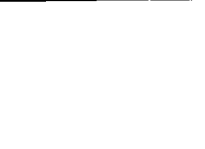
50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
128	 <chem>Cc1cc(C)c(C)cc1</chem>	
129	 <chem>Cc1cc(C)cc(C)c1</chem>	
130	 <chem>c1ccccc1C</chem>	
131	 <chem>Fc1ccccc1C</chem>	
132	 <chem>Clc1ccccc1C</chem>	
133	 <chem>Clc1cccc(C)c1</chem>	
134	 <chem>Clc1ccc(C)cc1</chem>	
135	 <chem>Clc1cc(Cl)ccc(C)c1</chem>	
136	 <chem>Clc1ccccc1C(Cl)c1ccccc1</chem>	

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
137		
138		
139		
140		
141		
142		
143		
144		
145		

5

10

15

20

25

30

35

40

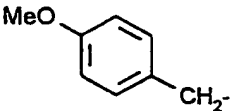
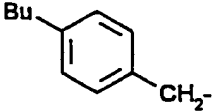
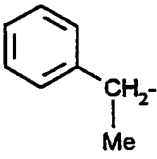
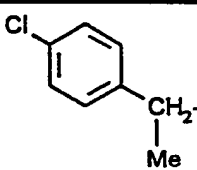
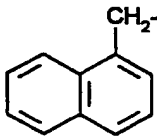
45

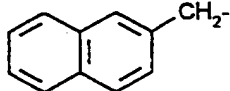
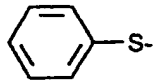

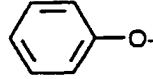

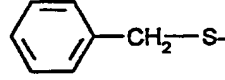
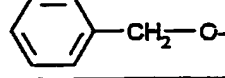
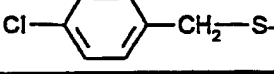
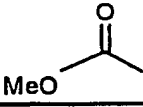
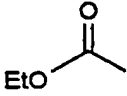
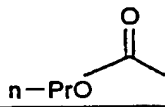
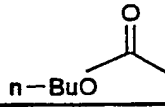
50

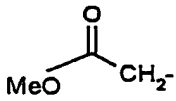
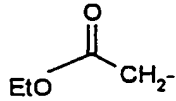
55

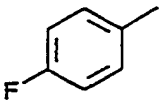
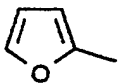
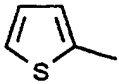
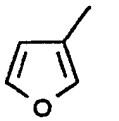
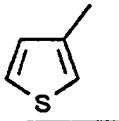
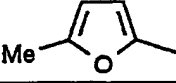
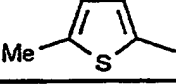
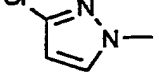
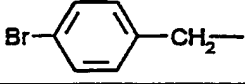
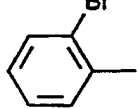
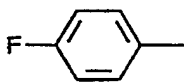
60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
146		
147		
148		
149		
150		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
151		
152		
153		
154		
155		
156		
157		
158		
159		
160		
161		
162		
163	Me-O-	
164	Et-O-	
165	n-Pr-O-	
166	n-Bu-O-	

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
167	Me-S-CH ₂ -	
168	Et-S-CH ₂ -	
169	n-Pr-S-CH ₂ -	
170	n-Bu-S-CH ₂ -	
171	i-Pr-S-CH ₂ -	
172	n-C ₅ H ₄ -S-CH ₂ -	
173	Me-S-(CH ₂) ₂ -	
174	Et-S-(CH ₂) ₂ -	
175	n-Pr-S-(CH ₂) ₂ -	
176	n-Bu-S-(CH ₂) ₂ -	
177	Me-O-CH ₂ -	
178	Et-O-CH ₂ -	
179	n-Pr-O-CH ₂ -	
180	n-Bu-O-CH ₂ -	
181	n-Pr-O-CH ₂ -	
182	n-C ₅ H ₄ -O-CH ₂ -	
183	Me-O-(CH ₂) ₂ -	
184	Et-O-(CH ₂) ₂ -	
185	n-Pr-O-(CH ₂) ₂ -	
186	n-Bu-O-(CH ₂) ₂ -	
187	Ph-S-CH ₂ -	
188	Ph-O-CH ₂ -	
189	Ph-CH ₂ -S-CH ₂ -	
190	Ph-CH ₂ -O-CH ₂ -	
191		
192		

Bsp.-Nr.	R ^d	Fp.
193		
194		
195		
196		
197		
198		
199		
200		200°C Zers.
201		
202		
203		

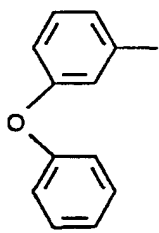
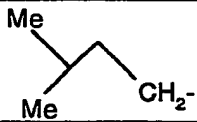
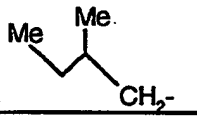
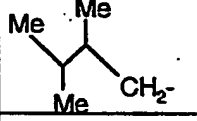
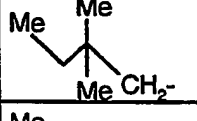
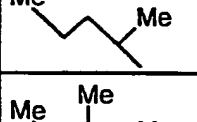
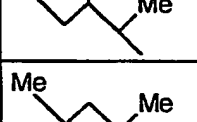
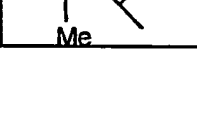
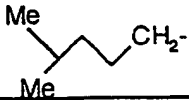
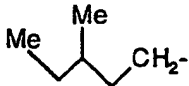
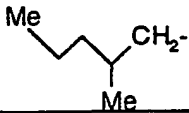
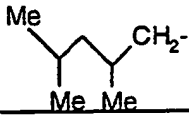

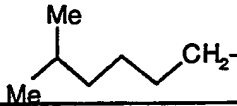
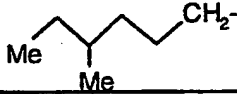
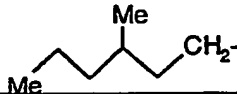
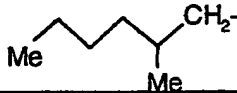


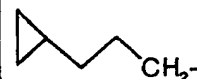
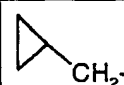
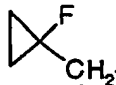
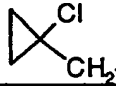
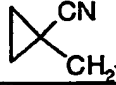

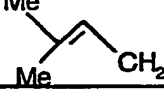
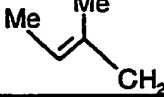
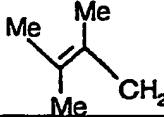
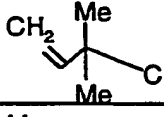

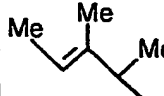
Bsp.-Nr.	R ^d	Fp.
204		
205	n-C ₁₇ -H ₃₅	

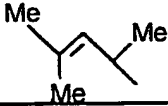
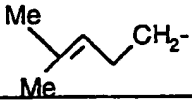
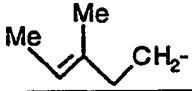
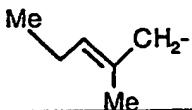
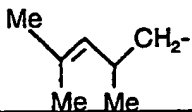

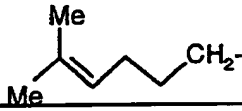
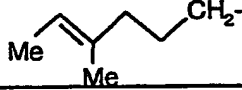
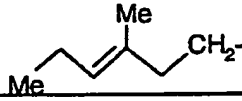
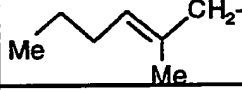

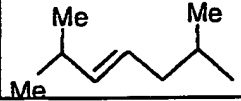
Tabelle II

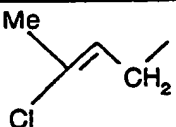
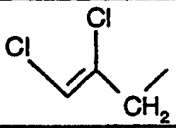
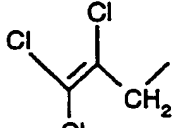
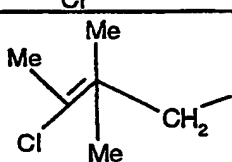
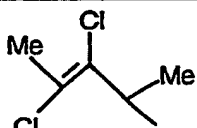
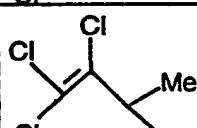
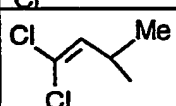
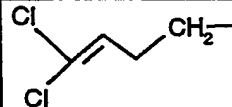
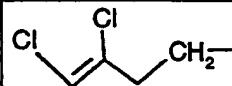
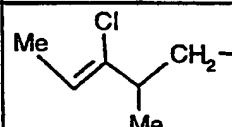
 $R^1 = R^3 = H, R^2 = Me$

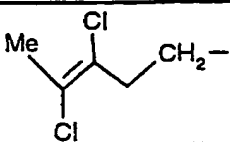
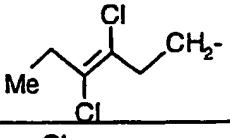
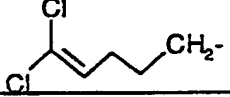
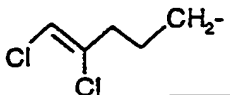
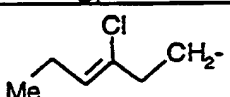
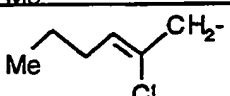
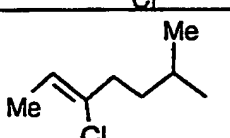
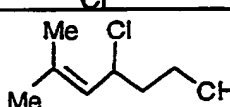
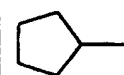
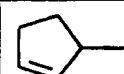
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
206	H-	
207	Me-	
208	Et-	
209	n-Pr-	
210	i-Pr-	
211	c-Pr-	
212	n-Bu-	
213	i-Bu	
214	s-Bu-	
215	t-Bu-	
216	n-C ₆ H ₄	
217		
218		
219		
220		
221		
222		
223		

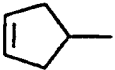
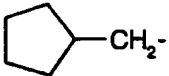
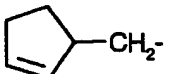
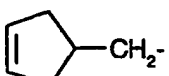
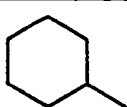
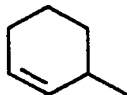
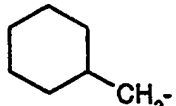
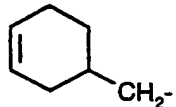
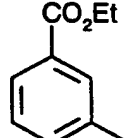
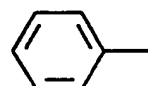
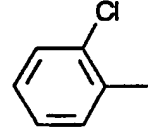
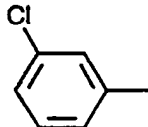
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
224		
225		
226		
227		
228		
229		
230		
231		
232		
233		
234		
235		
236		

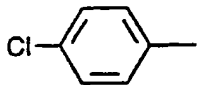
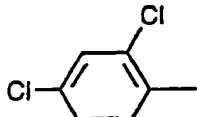
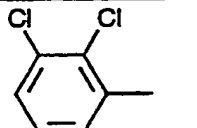
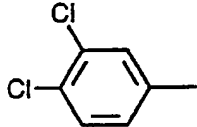
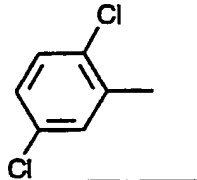
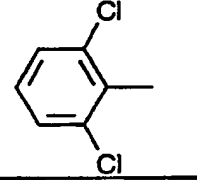
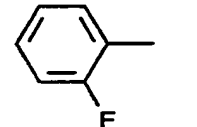
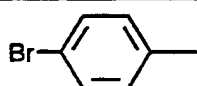
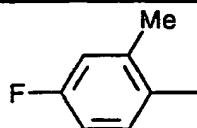

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
237		
238		
239		
240	NC-CH ₂ -CH ₂ -	
241	CF ₃ -	
242	CF ₃ -CF ₂ -	
243	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -	
244	CF ₃ -CF ₂ -CH ₂ -	
245	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	
246		
247		
248		
249		
250		
251		
252		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
253		
254		
255		
256		
257		
258		
259		
260		
261		
262		
263		
264		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
265		
266		
267		
268		
269		
270		
271		
272		
273		
274		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
275		
276		
277		
278		
279		
280		
281		
282		
283	n-C ₇ H ₁₅	
284	n-C ₈ H ₁₇	
285	n-C ₉ H ₁₉	
286	n-C ₁₀ H ₂₁	
287	n-C ₁₁ H ₂₃	
288	n-C ₁₂ H ₂₅	
289	n-C ₁₃ H ₂₇	
290		
291		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
292		
293		
294		
295		
296		
297		
298		
299		
300		
301		
302		
303		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
304		
305		
306		
307		
308		
309		
310		
311		
312		
313		

5

10

15

20

25

30

35

40

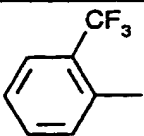
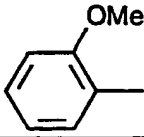
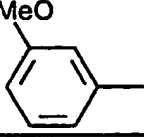
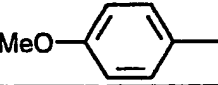
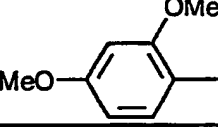
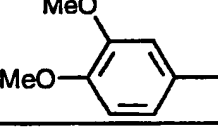
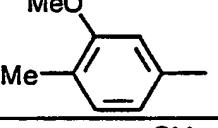
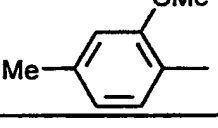
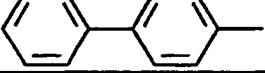
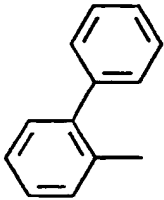
45

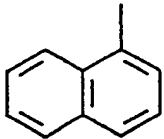
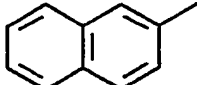
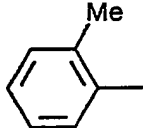
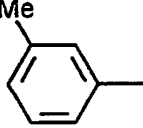

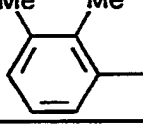
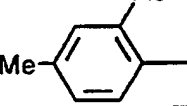
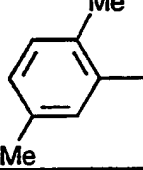
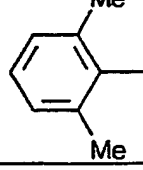
50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
314		
315		
316		
317		
318		
319		
320		
321		
322		
323		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
324		
325		
326		
327		
328		
329		
330		
331		
332		

5

10

15

20

25

30

35

40

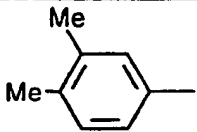
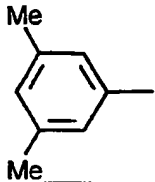
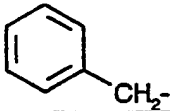
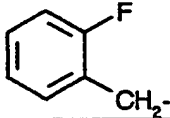
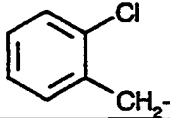
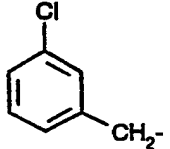
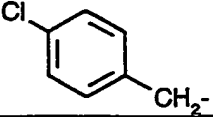
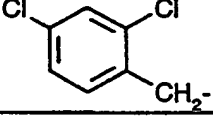
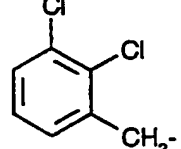
45

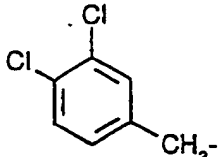
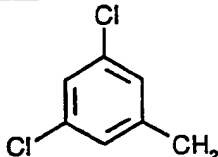
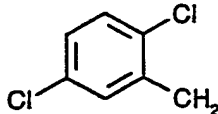
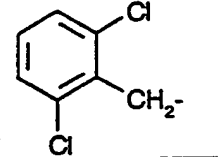
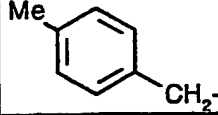
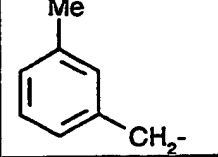
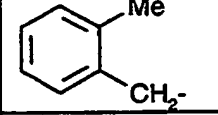
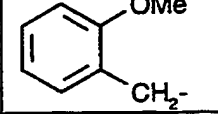
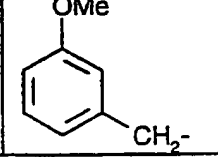
50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
333		
334		
335		
336		
337		
338		
339		
340		
341		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
342		
343		
344		
345		
346		
347		
348		
349		
350		

5

10

15

20

25

30

35

40

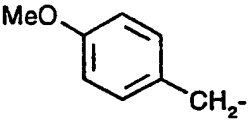
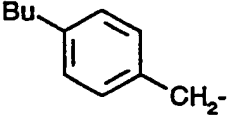
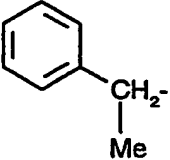
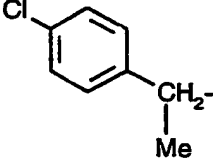
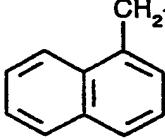
45

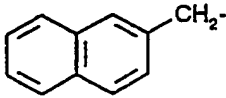
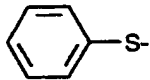

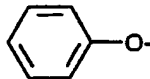

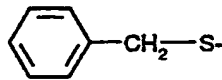
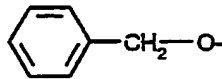
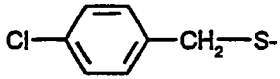
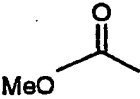
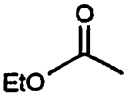
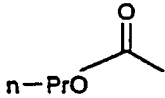
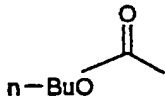
50

55

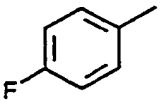
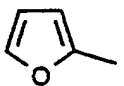
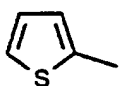
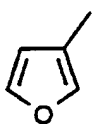
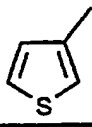
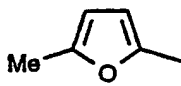
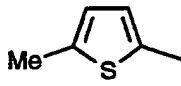
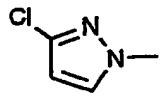
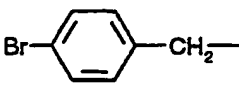
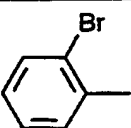
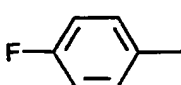
60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
351		
352		
353		
354		
355		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
356		
357		
358		
359		
360		
361		
362		
363		
364		
365		
366		
367		
368	Me-O-	
369	Et-O-	
370	n-Pr-O-	
371	n-Bu-O-	

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
372	Me-S-CH ₂ -	
373	Et-S-CH ₂ -	
374	n-Pr-S-CH ₂ -	
375	n-Bu-S-CH ₂ -	
376	i-Pr-S-CH ₂ -	
377	n-C ₅ H ₄ -S-CH ₂ -	
378	Me-S-(CH ₂) ₂ -	
379	Et-S-(CH ₂) ₂ -	
380	n-Pr-S-(CH ₂) ₂ -	
381	n-Bu-S-(CH ₂) ₂ -	
382	Me-O-CH ₂ -	
383	Et-O-CH ₂ -	
384	n-Pr-O-CH ₂ -	
385	n-Bu-O-CH ₂ -	
386	n-Pr-O-CH ₂ -	
387	n-C ₅ H ₄ -O-CH ₂ -	
388	Me-O-(CH ₂) ₂ -	
389	Et-O-(CH ₂) ₂ -	
390	n-Pr-O-(CH ₂) ₂ -	
391	n-Bu-O-(CH ₂) ₂ -	
392	Ph-S-CH ₂ -	
393	Ph-O-CH ₂ -	
394	Ph-CH ₂ -S-CH ₂ -	
395	Ph-CH ₂ -O-CH ₂ -	
396		
397		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
398		
399		
400		
401		
402		
403		
404		
405		200°C Zers.
406		
407		
408		

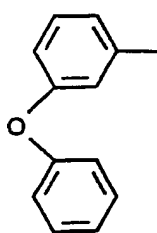
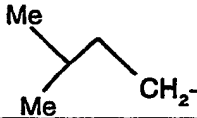
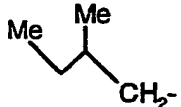
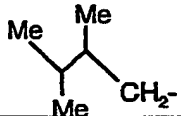
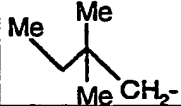

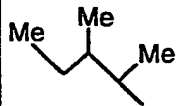
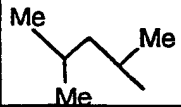
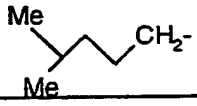
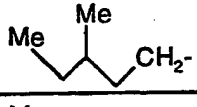
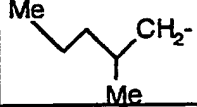
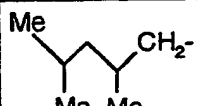
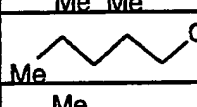
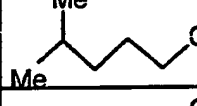
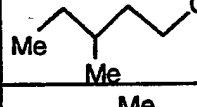
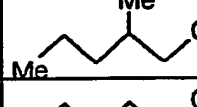
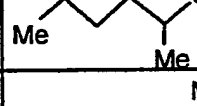

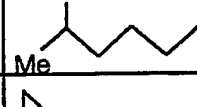
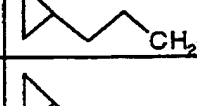

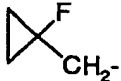
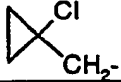
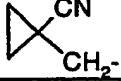

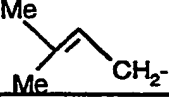
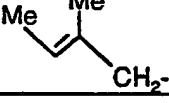
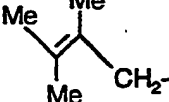
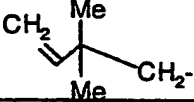
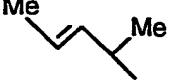
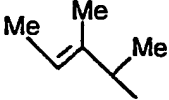
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
409		
410	n-C ₁₇ -H ₃₆	

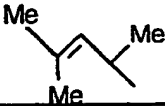
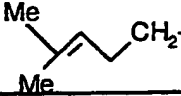
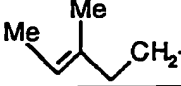
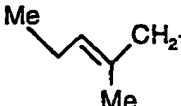
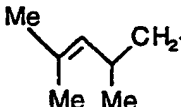

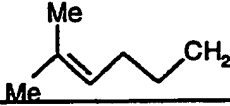
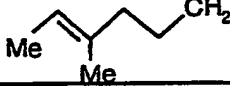
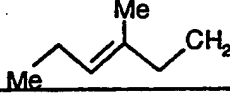


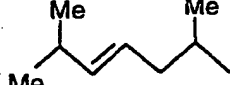
Tabelle III

 $R^1 = R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{H}$

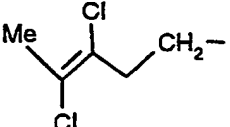
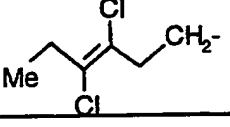
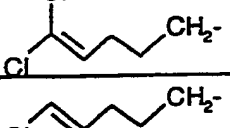
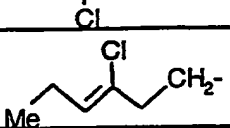
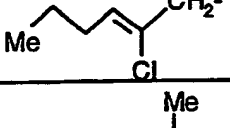
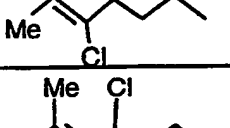
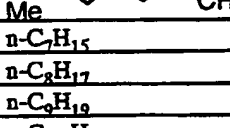
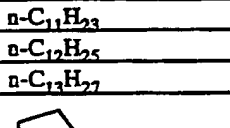
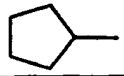
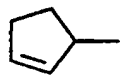
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
411	H-	
412	Me-	
413	Et-	
414	n-Pr-	
415	i-Pr-	
416	c-Pr-	
417	n-Bu-	
418	i-Bu	
419	s-Bu-	
420	t-Bu-	
421	n-C ₅ H ₁₁	
422		
423		
424		
426		
426		
427		
428		

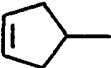
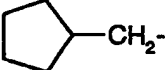
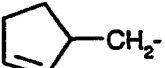
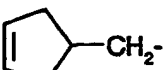
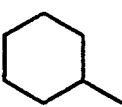
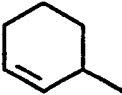
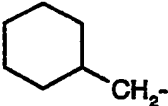
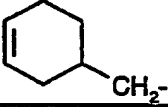
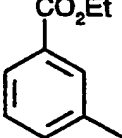
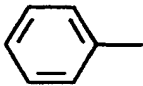
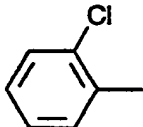
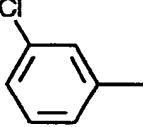
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
429		
430		
431		
432		
433		
434		
435		
436		
437		
438		
439		
440		
441		

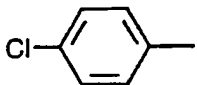
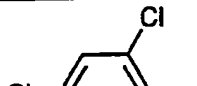
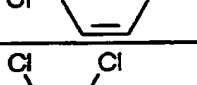
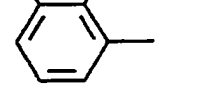
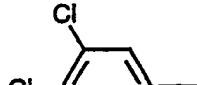
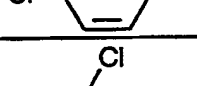
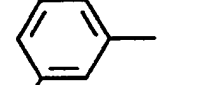
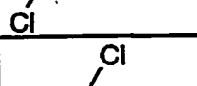
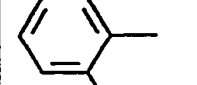
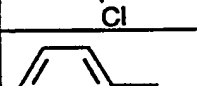
Bsp.-Nr.	R ^d	Fp.
442		
443		
444		
445	NC-CH ₂ -CH ₂ -	
446	CF ₃ -	
447	CF ₃ -CF ₂ -	
448	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -	
449	CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	
450	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	
451		
452		
453		
454		
455		
456		
457		

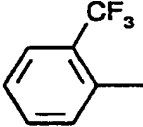
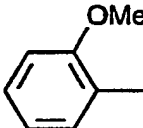
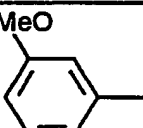
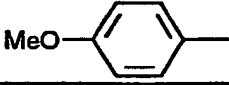
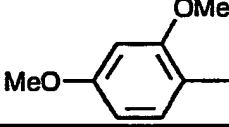
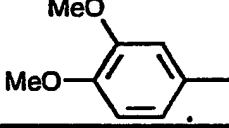
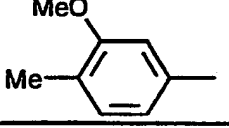
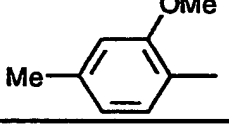
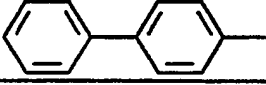
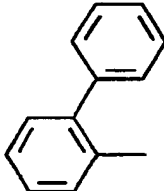
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
458		
459		
460		
461		
462		
463		
464		
465		
466		
467		
468		
469		

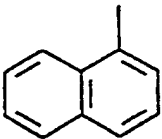
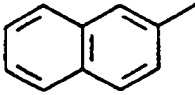
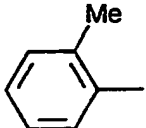
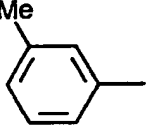

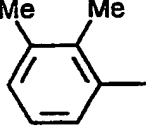
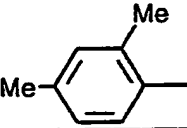
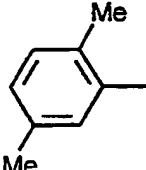
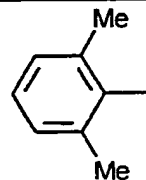
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
470		
471		
472		
473		
474		
475		
476		
477		
478		
479		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
480		
481		
482		
483		
484		
485		
486		
487		
488	n-C ₇ H ₁₅	
489	n-C ₈ H ₁₇	
490	n-C ₉ H ₁₉	
491	n-C ₁₀ H ₂₁	
492	n-C ₁₁ H ₂₃	
493	n-C ₁₂ H ₂₅	
494	n-C ₁₃ H ₂₇	
495		
496		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
497		
498		
499		
500		
501		
502		
503		
504		
505		
506		
507		
508		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
509		
510		
511		
512		
513		
514		
515		
516		
517		
518		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
519		
520		
521		
522		
523		
524		
525		
526		
527		
528		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
529		
530		
531		
532		
533		
534		
535		
536		
537		

5

10

15

20

25

30

35

40

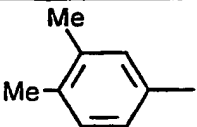
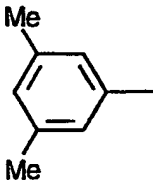
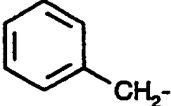
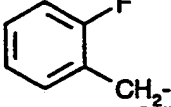
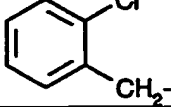
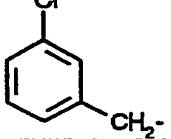
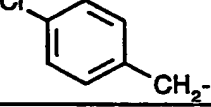
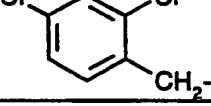
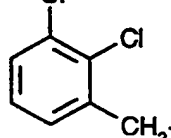
45

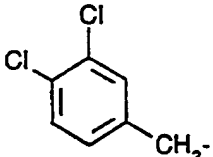
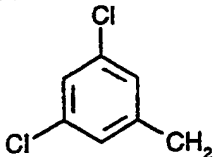
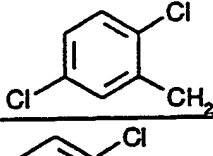
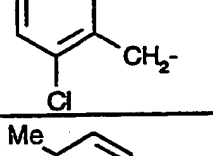
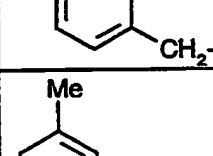
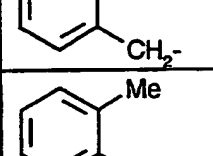
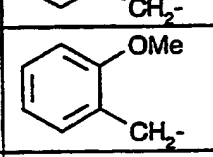
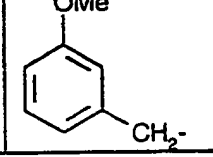

50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
538		
539		
540		
541		
542		
543		
544		
545		
546		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
547		
548		
549		
550		
551		
552		
553		
554		
555		

5

10

15

20

25

30

35

40

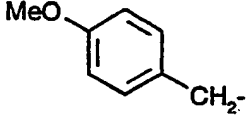
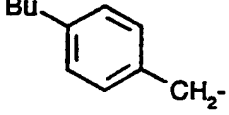
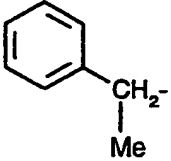
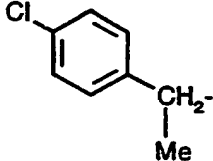
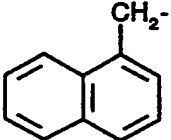
45

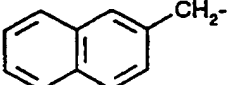
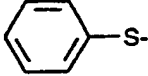

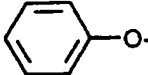

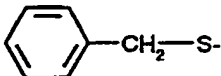
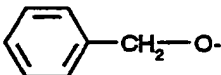
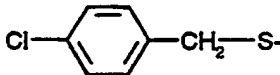
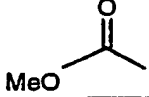
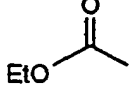
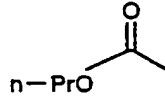
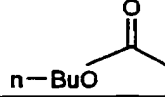
50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
556		
557		
558		
559		
560		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
561		
562		
563		
564		
565		
566		
567		
568		
569		
570		
571		
572		
573	Me-O-	
574	Et-O-	
575	n-Pr-O-	
576	n-Bu-O-	

5

10

15

20

25

30

35

40

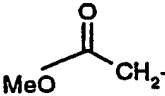
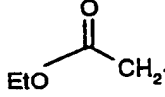
45

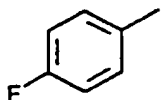
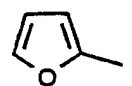
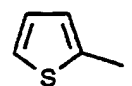
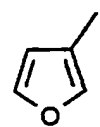
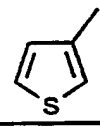
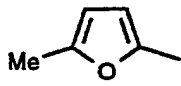
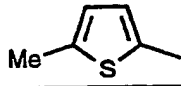
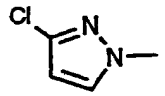
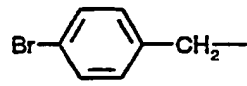
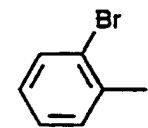
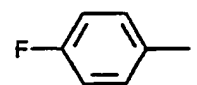
50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ^d	Fp.
577	Me-S-CH ₂ -	
578	Et-S-CH ₂ -	
579	n-Pr-S-CH ₂ -	
580	n-Bu-S-CH ₂ -	
581	i-Pr-S-CH ₂ -	
582	n-C ₅ H ₄ -S-CH ₂ -	
583	Me-S-(CH ₂) ₂ -	
584	Et-S-(CH ₂) ₂ -	
585	n-Pr-S-(CH ₂) ₂ -	
586	n-Bu-S-(CH ₂) ₂ -	
587	Me-O-CH ₂ -	
588	Et-O-CH ₂ -	
589	n-Pr-O-CH ₂ -	
590	n-Bu-O-CH ₂ -	
591	n-Pr-O-CH ₂ -	
592	n-C ₅ H ₄ -O-CH ₂ -	
594	Me-O-(CH ₂) ₂ -	
595	Et-O-(CH ₂) ₂ -	
596	n-Pr-O-(CH ₂) ₂ -	
596	n-Bu-O-(CH ₂) ₂ -	
597	Ph-S-CH ₂ -	
598	Ph-O-CH ₂ -	
599	Ph-CH ₂ -S-CH ₂ -	
600	Ph-CH ₂ -O-CH ₂ -	
601		
602		

Bsp.-Nr.	R ^d	Fp.
603		
604		
605		
606		
607		
608		
609		
610		
611		
612		
613		

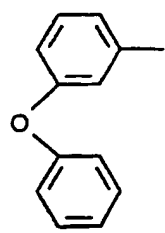
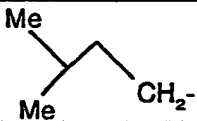
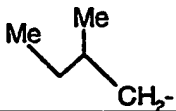
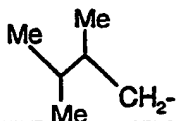
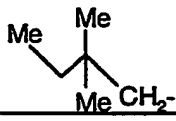

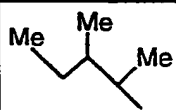
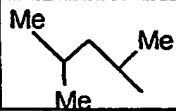
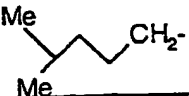
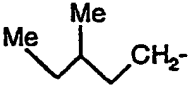
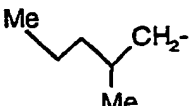
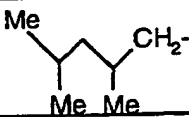

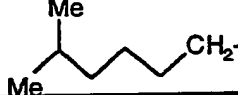
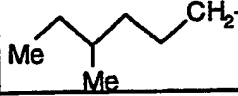
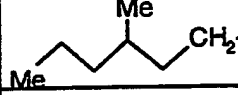
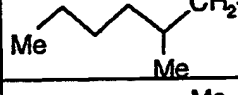
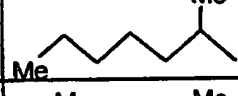
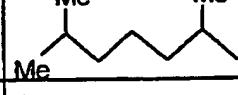

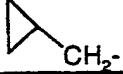
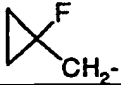
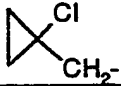
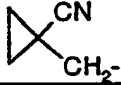
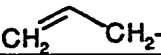
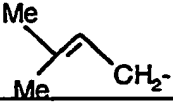
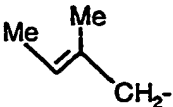
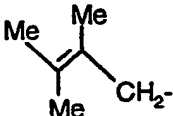
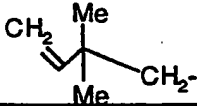

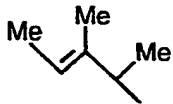
Bsp.-Nr.	R ^d	Fp.
614		
615	n-C ₁₇ -H ₃₉	

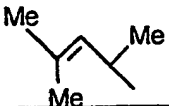
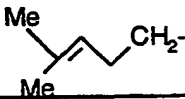
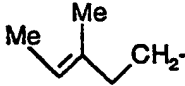
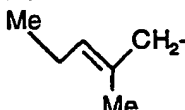
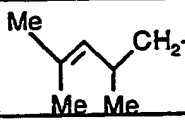

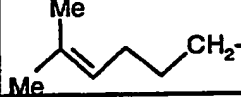
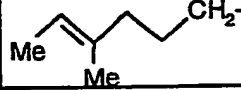
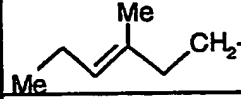

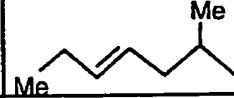
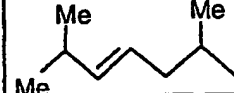
Tabelle IV

$$R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$$

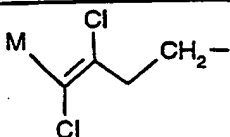
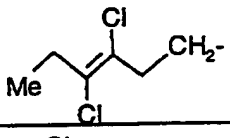
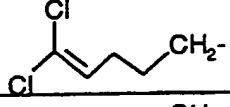
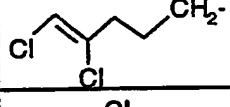
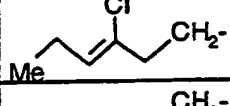
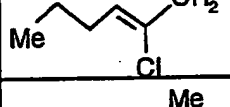
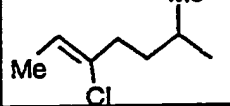
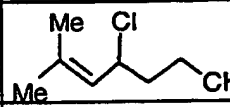
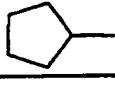
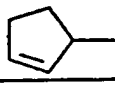
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
616	H-	
617	Me-	
618	Et-	
619	n-Pr-	
620	i-Pr-	
621	c-Pr-	
622	n-Bu-	
623	i-Bu	
624	s-Bu-	
625	t-Bu-	
626	n-C ₇ H ₁₄	
627		
628		
629		
630		
631		
632		
633		

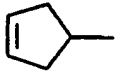
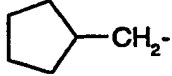
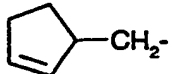
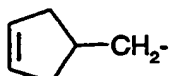
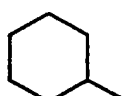
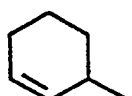
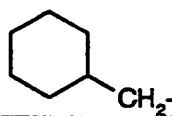
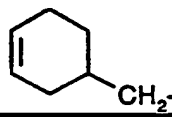
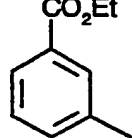
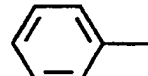
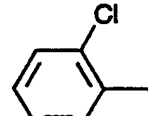
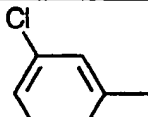
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
634		
635		
636		
637		
638		
639		
640		
641		
642		
643		
644		
645		
646		

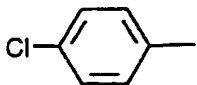
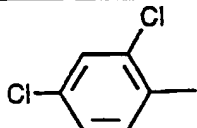
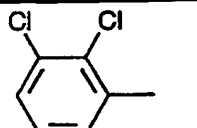
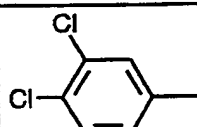
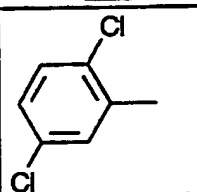
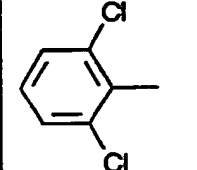
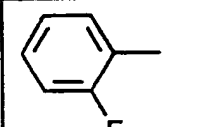
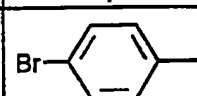
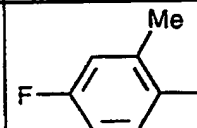
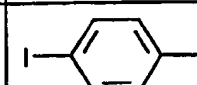
Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
647		
648		
649		
650	NC-CH ₂ -CH ₂ -	
651	CF ₃ -	
652	CF ₃ -CF ₂ -	
653	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -	
654	CF ₃ -CF ₂ -CH ₂ -	
655	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CH ₂ -	
656		
657		
658		
659		
660		
661		
662		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
663		
664		
665		
666		
667		
668		
669		
670		
671		
672		
673		
674		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
675		
676		
677		
678		
679		
680		
681		
682		
683		
684		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
685		
686		
687		
688		
689		
690		
691		
692		
693	n-C ₇ H ₁₅	
694	n-C ₈ H ₁₇	
695	n-C ₉ H ₁₉	
696	n-C ₁₀ H ₂₁	
697	n-C ₁₁ H ₂₃	
698	n-C ₁₂ H ₂₅	
699	n-C ₁₃ H ₂₇	
700		
701		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
702		
703		
704		
705		
706		
707		
708		
709		
710		
711		
712		
713		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
714		
715		
716		
717		
718		
719		
720		
721		
722		
723		

5

10

15

20

25

30

35

40

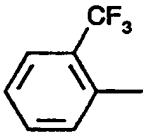
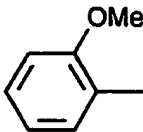
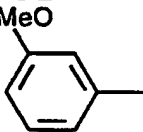
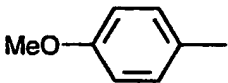
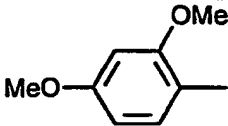
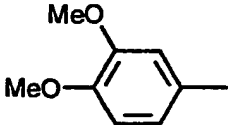
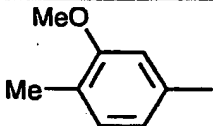
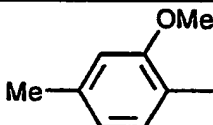
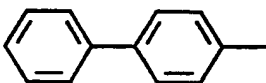
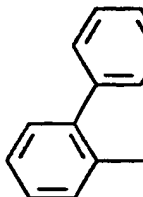
45

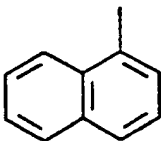
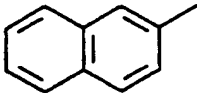
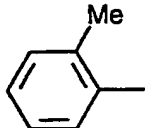
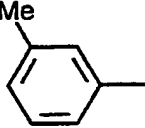

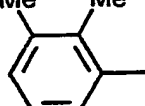
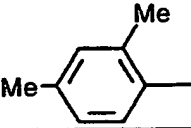
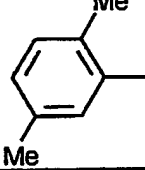
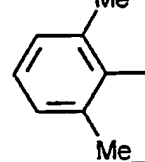
50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
724		
725		
726		
727		
728		
729		
730		
731		
732		
733		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
734		
735		
736		
737		
738		
739		
740		
741		
742		

5

10

15

20

25

30

35

40

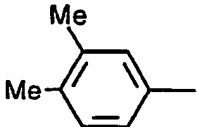
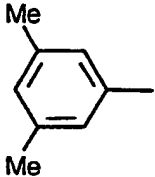
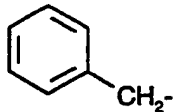
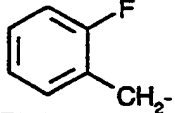
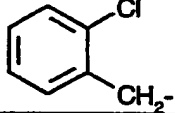
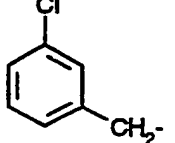
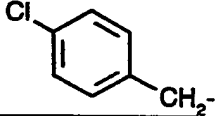
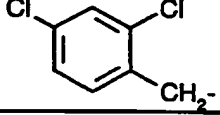
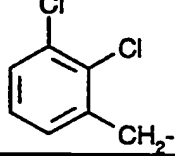
45

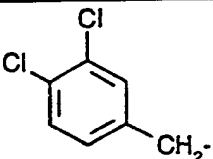
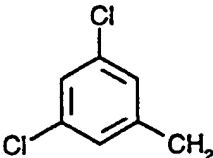
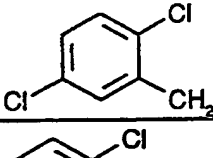
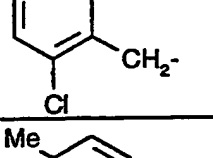
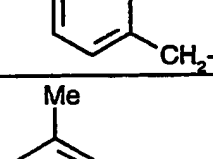
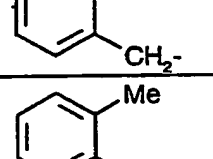
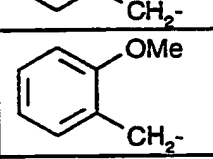
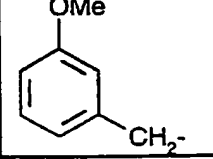

50

55

60

65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
743		
744		
745		
746		
747		
748		
749		
750		
751		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
752		
753		
754		
755		
756		
757		
758		
759		
760		

5

10

15

20

25

30

35

40

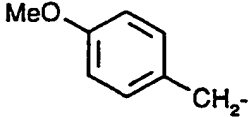
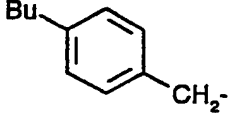
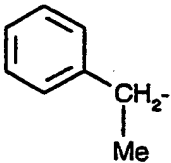
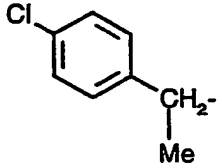
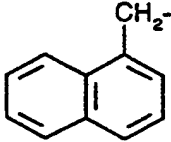
45

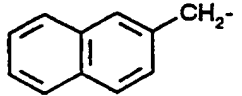
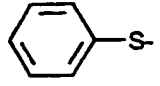

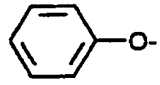
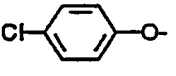
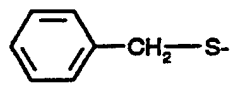
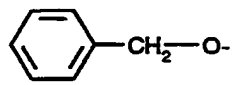
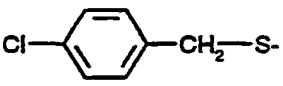
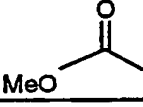
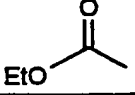
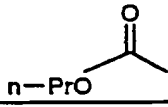
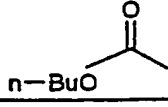
50

55

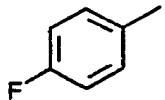
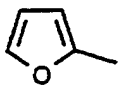
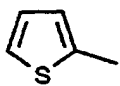
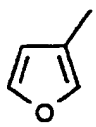
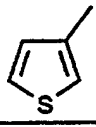
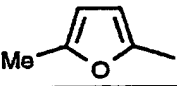
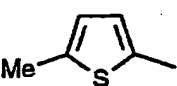
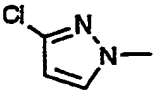
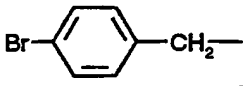
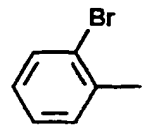
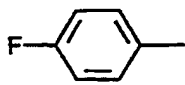
60

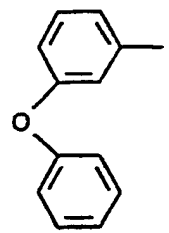
65

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
761		
762		
763		
764		
765		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
766		
767		
768		
769		
770		
771		
772		
773		
774		
775		
776		
777		
778	Me-O-	
779	Et-O-	
780	n-Pr-O-	
781	n-Bu-O-	

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
782	Me-S-CH ₂ -	
783	Et-S-CH ₂ -	
784	n-Pr-S-CH ₂ -	
785	n-Bu-S-CH ₂ -	
786	i-Pr-S-CH ₂ -	
787	n-C ₅ H ₄ -S-CH ₂ -	
788	Me-S-(CH ₂) ₂ -	
789	Et-S-(CH ₂) ₂ -	
790	n-Pr-S-(CH ₂) ₂ -	
791	n-Bu-S-(CH ₂) ₂ -	
792	Me-O-CH ₂ -	
793	Et-O-CH ₂ -	
794	n-Pr-O-CH ₂ -	
795	n-Bu-O-CH ₂ -	
796	n-Pr-O-CH ₂ -	
797	n-C ₅ H ₄ -O-CH ₂ -	
798	Me-O-(CH ₂) ₂ -	
799	Et-O-(CH ₂) ₂ -	
800	n-Pr-O-(CH ₂) ₂ -	
801	n-Bu-O-(CH ₂) ₂ -	
802	Ph-S-CH ₂ -	
803	Ph-O-CH ₂ -	
804	Ph-CH ₂ -S-CH ₂ -	
805	Ph-CH ₂ -O-CH ₂ -	
806	<chem>CO-C(=O)CH2-</chem>	
807	<chem>CCOC(=O)CH2-</chem>	

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
808		
809		
810		
811		
812		
813		
814		
815		
816		
817		
818		

Bsp.-Nr.	R ⁴	Fp.
819		
820	n-C ₁₇ -H ₃₅	

B. Prüfung der Schimmelfestigkeit von Anstrichen

Die auf ihre fungizide Wirksamkeit zu prüfende Substanz wird in der gewünschten Konzentration in die (Dispersions)-Farbe mittels eines Dissolvers eingearbeitet. Anschließend wird die Farbe beidseitig auf eine geeignete Unterlage gestrichen.

Um praxisnahe Ergebnisse zu erhalten wird ein Teil der Prüflinge vor dem Test auf Schimmelfestigkeit mit fließendem Wasser (24 h; 20°C) ausgelaut.

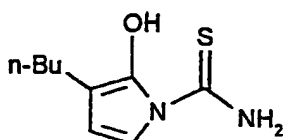
Die so vorbereiteten Prüflinge werden auf einen Agar-Nährboden gelegt. Prüflinge und Nährboden werden mit Pilzsorten kontaminiert. Nach 1- bis 3-wöchiger Lagerung bei $29 \pm 1^\circ\text{C}$ und 80 bis 90% rel. Luftfeuchte wird abgemustert. Der Anstrich ist dauerhaft schimmelfest, wenn der Prüfling pilzfrei bleibt oder höchstens einen geringen Randbefall erkennen läßt.

Zur Kontamination werden Pilzsporen folgender neun Schimmelpilze verwendet, die als Anstrichzerstörer bekannt sind oder häufig auf Anstrichen angetroffen werden:

1. *Alternaria tenuis*
2. *Aspergillus flavus*
3. *Aspergillus niger*
4. *Aspergillus ustus*
5. *Cladosporium herbarum*
6. *Paecilomyces variotii*
7. *Penicillium citrinum*
8. *Aureobasidium pullulans*
9. *Stachybotrys atra* Corda.

Die folgende Tabelle V zeigt die Wirkstoffkonzentrationen, bei denen der Anstrichprüfling pilzfrei bleibt (Konzentrationen bezogen auf Feststoffgehalt der Dispersionsfarbe).

Vergleichsbeispiel A:



Vergleichsbeispiel B:

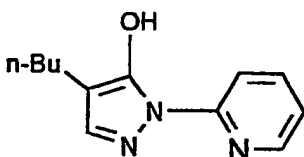
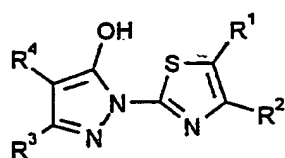


Tabelle V

	ohne Belastung	nach Wässerung	Verfärbung
Bekannt Bsp. A	0,3 %	> 3 %	keine
Bekannt Bsp. B	0,2 %	0,3 %	0,3 %
erfindungsgemäß Bsp. 7	0,6 %	2,0 %	keine

Patentansprüche

1. Thiazolylpyrazolinonderivate der Formel



(I)

5

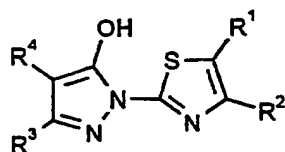
in der

R¹, R², R³ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen stehen und R⁴ für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkyl (Cycloalkyl), Alkenyl (Cycloalkenyl), Alkoxy, Alkylthio, Aralkoxy, Aralkylthio, Aralkyl, Aryl, Hetaryl, Aryloxy, Hetaryloxy, Arylthio, Hetarylthio, Alkoxycarbonyl, Alkoxyacetalalkyl, Cyanoalkyl steht, sowie deren Säureadditionsprodukte und Metallsalzkomplexe.

10

2. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, worin

15



(I)

20

R¹, R², R³ Wasserstoff oder Methyl,

25

R⁴ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aralkyl oder Aryl bedeuten.

3. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, worin

R¹ Wasserstoff,

R², R³ Wasserstoff oder Methyl,

R⁴ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl bedeuten.

30

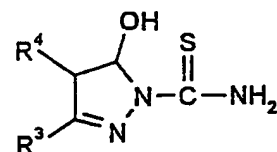
4. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, worin

R¹, R² und R³ Wasserstoff,

R⁴ gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung von neuen Thiazolopyrazolinon-Derivaten der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Thiocarbamoylverbindungen der Formel (II)

35

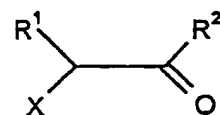


(II)

40

in denen R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (III)

45



(III)

50

in denen R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben und X für eine Abgangsgruppe steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

55

6. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 auf die zu schützenden Materialien aufbringt oder mit diesen vermischt.

7. Mittel zum Schutz von technischen Materialien, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1.

8. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 zum Schützen von Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen.

60

65